



TITLE:

8.金属微粒子の構造と熱振動(昭和51年度基研長期研究計画「配位相転移の研究」拡大世話人会)

AUTHOR(S):

紀本, 和男

CITATION:

紀本, 和男. 8.金属微粒子の構造と熱振動(昭和51年度基研長期研究計画「配位相転移の研究」拡大世話人会). 物性研究 1976, 27(2): B35-B42

ISSUE DATE:

1976-11-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/89230>

RIGHT:

金属微粒子の構造と熱振動

名古屋大学 教養部 紀 本 和 男

I) 体心立方金属微粒子の構造について

希ガス中蒸発法により Cr の微粒子をつくると、希ガスの雰囲気は純粋な場合にはよく知られた体心立方の α -Cr ではなく、A-15 型 (β -W 型) の結晶構造をもつ δ -Cr と名づけられた Cr の微粒子ができる。^{1), 2)} その後 Forssell と Persson³⁾ は Cr の真空蒸着膜の中にもこの構造を見出した。ただし蒸着のごく初期、すなわち Cr が下地に対して島状の独立した粒子の状態のときにのみその存在が認められ、膜厚が増加し連続的な Cr の薄膜を形成するとともに δ -Cr は消滅し、通常の α -Cr だけにかわる。同様なことは Birjega⁴⁾ 等によっても報告された。この δ -Cr の成因その他について詳細なことはわからないが、これについて二つの仮説がある。その一つは δ -Cr というのは Cr 粒子が充分小さいとき (ただし、その限界を定量的に述べることはできないが、真空蒸着膜の際には 20 ~ 30 Å 程度以下、ガス中蒸発法による煙の場合には 200 Å 程度以下) にのみ安定な相であるという考え方である。

真空蒸着法で、常温の下地上に粒径が 30 Å 程度以下の充分小さい粒子をつくり、その電子回折像のデバイ写真をとると数本のぼけたハローが観察される。このハローの強度分布は体心立方構造の Cr 粒子が小さくなったとしたのでは説明できない。このような事はすでに大分前から気づかれており、König⁵⁾ は真空蒸着法で作った、当時の電子顕微鏡の分解能以下の微細な Fe 粒子は上に述べたような独特のハローを示す事実を指摘している。紀本と西田⁶⁾ は Cr, Fe の超微細な粒子は体心立方ではなく、A-15 型の構造をもつものと仮定してのハローを説明しようとした。実験の手続きは次のようなものであった。まず Cr, Fe の微粒子を、室温のグラファイトの単結晶薄膜上につくる。これを大気にさらすことなしに電顕内に移し、電顕写真により粒子の大きさを調べ、同時に電子回折像を撮影してその強度分布を求める。他方これらの微粒子は 1 個の金属分子と考え、ただし分子内の原子配置は A-15 型の格子の上におかれていると仮定し、また 1 分子内の原子の個数については粒子の電顕写真の大きさと合うような、二、三の適当な外形を仮定して、このような分子の無秩序な集団が与える電子回折像の強度分布を

計算した。原子間距離は δ -Cr についてはX線で実測された単位胞の長さからきめ、Fe についてはFe原子の原子半径から適当な値を仮定して用いた。Cr と Fe についてはA-15型の構造を仮定することにより実測値をよく説明しうると述べている。

藤目⁷⁾は、液体ヘリウム温度にあるフォルムバル膜上に平均膜厚100 Å程度のFeおよびCrを蒸着して得られる同様なハロー像を動径分布法により解析した結果、薄膜内の原子配列の秩序の広がり数Å程度で、膜の構造は非晶質の液体構造で、殆んど稠密構造に近いと結論している。その後市川^{8), 9)}は同様な実験を繰り返した。すなわち液体ヘリウム温度にある下地の上にFeおよびNiを蒸着してえられる薄膜の電子回折写真を取り、それを動径分布法を用いて解析した。塊状の場合は室温ではFeは体心、Niは面心立方格子であるが、液体ヘリウム温度の下地上への蒸着によって得られた膜の電子回折像は両者とも殆んど同じようなハローを示している。実験から得られる動径分布関数 $W(r)$ を、数個の模型、すなわち、基本的には結晶格子の上に原子が存在する微結晶ではあるが、適当な乱れを導入し、適当な原子間距離を仮定した体心立方、面心立方、体心正方、六方稠密、A-15型および結晶性ではない、いわゆる稠密無秩序充てん構造(dense random packed structure, DRPS)、から計算によって得られる $W(r)$ と比較し最後のものが最も実験値によく合う、従ってFeおよびNiのハロー回折像を与えている構造はDRP構造であると結論している。

その後井野¹⁰⁾は超高真空中で、室温から350°C程度までのアルカリハライド結晶上への蒸着によってえられるMo, Nbの島状の微粒子はA-15型であり、蒸着が進み合体して連続的な膜になると体心立方に変化することを指摘した。また斉藤¹¹⁾はガス中蒸発法で作ったMoの煙の中にA-15型の構造の粒子があることを指摘した。以上の結果を総合して、Cr, Fe(?), Nb, Mo(おそらくはWも)等高融点の体心立方格子の金属が微粒子である場合にはA-15型の結晶構造をもつ場合が多い。丁度Ag, Au, Ni, Pd等面心立方金属が微粒子のとき多重双晶粒子の構造をもつものと同じである。ただ、A-15型の微粒子が粒径が20 Å ~ 30 Å以下、原子数が数百、数十個にまでさがってきたときもA-15型の結晶を考えてよいのかどうかは疑問の点が残る。

原子間のポテンシャルが二体問題として近似できるアルゴンの場合などについては、1個ずつの原子から数十個の原子集団が組み立てられる場合、どのような構造が最も安定であるかに関する計算^{12, 13)}があり、またそれに対応すると考えられる実験¹⁴⁾もある。

それらによれば Ar の超微細な固体の構造が塊状の場合の Ar 結晶の格子構造からはずれている。金属の場合についてはその微粒子を何らかの下地の上に支えてその回折像を求めねばならず、Ar の場合のような実験を行なうことは極めて困難であり、回折像の精密な強度測定がむずかしい。たとえば 13 個の金属原子の集団からはじまり数十個までで充分であるから、塊状の場合に体心立方格子の構造をとる金属と面心立方の構造をとる金属について、最も安定な構造がいかなるものであるかが計算によって数量的に示されることを期待するものである。

Ⅱ) 金属微粒子内原子の熱振動について

単結晶の表面層にある原子の熱振動の平均自乗振巾は、通常、結晶内部にある原子のそれに比べると 2 ～ 3 倍であると報告されている。^{1,2)} 粒径が数百 Å 以下の微粒子では表面層における原子数と内部の原子数との比が塊状の場合と比べて著しく増大してくるので、微粒子内原子の熱振動の振巾の平均値は塊状の場合に比べて大きいことが予期される。また最近、金属微粒子の物性の研究に関連して、デバイ温度の粒径依存性が Ag,³⁾ Al,^{3,4,5)} In,⁵⁾ Pb⁵⁾ について発表され、これらの実験結果はいずれも微粒子内原子の格子振動のソフト化を示唆している。また熱振動の振巾と密接な関連のある金属微粒子の融点降下については有名な高木⁶⁾ の実験がある。熱振動の振巾を測る最も直接的な方法は X 線または電子線の回折像から測定する方法である。

よく知られている通り、ただ一種類の原子からなる、単純な結晶構造をもつ粉末試料に対する X 線または電子線の運動学的理論によるデバイ環の強度 I は

$$I = I_C e^{-2M} \quad (1)$$

で与えられる。 I_C は熱振動のない、完全に静止した原子から粒子ができていると仮定したときの散乱強度で、熱振動の効果はデバイ・ワラー因子 e^{-2M} に含まれている。調和振動による近似を用いた場合には

$$M = \frac{1}{2} \ln(I_C/I) = B \cdot (\sin \theta / \lambda)^2 \quad (2)$$

$$B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle / 3 \quad (3)$$

となり、 $\langle u^2 \rangle$ は原子の平衡位置からの変位 u の二乗平均である。 θ および λ はそれぞれ

用いたX線または電子線の散乱角および波長である。一定の試料温度でいくつかのBragg反射の積分強度 I を測定し、与えられた結晶構造に対して I_C を計算し、 $\frac{1}{2}\ln(I_C/I)$ を $(\sin\theta/\lambda)^2$ に対してプロットすれば、その時の直線の傾きから粒子全体に対する B 因子、つまり u^2 の平均値を知ることができる。この方法を微粒子について適用した例は少なく、わずかに $\text{Ag}^{7)}$ と $\delta\text{-Cr}^{7)}$ および $\text{Au}^{8)}$ に関する測定があるだけである。

室温による測定によると、 Ag については粒径が $20\sim 50\text{ \AA}$ （電子線による測定）、 $200\sim 300\text{ \AA}$ および $1,000\text{ \AA}$ （ともにX線による）については、 B 因子はそれぞれ 3.5 \AA^2 、 1.4 \AA^2 および 1.1 \AA^2 となり強い粒径依存性を示している。 $\delta\text{-Cr}$ については粒径約 30 \AA と $1,000\text{ \AA}$ 程度のものについてそれぞれ 1.8 \AA^2 と 0.37 \AA^2 という値が得られており、これまた異常に強い粒径依存性を示している。

しかしながらこれらの値は一定温度（室温）についての測定結果であり、試料の温度変化に伴う回折像の強度変化を調べていない。このことは微粒子内に存在するかも知れぬ原子の格子位置からの静的なずれ（乱れ）と、熱振動による動的なずれとをこみで測定している可能性がある。この点を明らかにするためには、ある特定の反射強度の温度変化を調べる必要がある。

(3)の B 因子は絶対零度における零点振動に関する部分 B_0 と温度に依存する B_T の和として表わされる。すなわち

$$B = B_0 + B_T \quad (4)$$

$$\text{で、かつ } B_0 = (6\hbar^2/m k_B \Theta_M)/4 \quad (5)$$

$$B_T = (6\hbar^2/m k_B \Theta_M) \phi(x)/x. \quad (6)$$

$$\text{ただし、 } x = \Theta_M/T \text{ および } \phi(x) = \frac{1}{2} \int_0^x \xi / (e^\xi - 1) \cdot d\xi \quad (7)$$

\hbar および k_B はそれぞれプランクおよびボルツマン定数であり、 T は試料の絶対温度、 m 原子の質量である。(5)、(6)、(7)の関係式から B 因子とデバイ温度 Θ_M とが関係づけられる。

さらに試料温度が T のときの積分反射強度を $I(T)$ とすると、 Θ_M が温度によらないという仮定のもとに

$$\ln(I(T)/I(T_0))/[2(\sin\theta/\lambda)^2] = (6\hbar^2/m k_B \Theta_M)(\phi(x_0)/x_0 - \phi(x)/x) \quad (8)$$

となる。 $T \gtrsim \theta_M$ で適用できる高温極限近似

$$\begin{aligned} & \ln(I(T)/I(T_0))/[2(\sin \theta/\lambda)^2] \\ &= \left(\frac{6h^2}{m k_B}\right) (T_0 - T)/\theta_M^2 \end{aligned} \quad (9)$$

の成立する温度範囲については、特定の反射について試料温度を変えて積分強度を測定して $\ln(I(T)/I(T_0))/[2(\sin \theta/\lambda)^2]$ を $T - T_0$ に対してプロットした直線の勾配からデバイ温度 θ_M を求めることができる。

以下に述べるのは名大教養部において柏瀬，西田等によって行なわれた実験であるが，紙数の都合上実験の細かい条件，その他詳しい議論は一切省略して結果だけ述べる。平均粒径 150 Å の Ag 粒子について，X 線の (220) - 反射の強度を室温から 100 K おきに一侧に 2 点，+ 側に 1 点を取った測定結果によればデバイ温度 $\theta_M = 155 \pm 4\text{K}$ であった。塊状の Ag に対するデバイ温度は 212 K である。また $\langle u^2 \rangle$ は塊状の Ag の内部原子のそれに比べて約 2 倍になっている。以上。

なお本稿(Ⅱ)の記述に際しては当教養部の柏瀬和司氏の御世話になりました。感謝の意を表します。

参 考 文 献

(I)

- 1) K. Kimoto and I. Nishida: J. Phys. Soc. Japan 22 (1967) 744.
- 2) I. Nishida and K. Kimoto: Thin Solid Films 23 (1974) 179.
- 3) J. Forssell and B. Persson: J. Phys. Soc. Japan 29 (1970) 1532.
- 4) M. I. Birjega, F. Goldeanu, N. Popescu-Pogrion, I. A. Teodorescu and V. Topa: Rev. Roum. Phys. 18 (1973) 211.
- 5) H. König: Optik 3 (1948) 201.
- 6) K. Kimoto and I. Nishida: Thin Solid Films 17 (1973) 49.
- 7) S. Fujime: Japan. J. Appl. Phys. 5 (1966) 1029.
- 8) T. Ichikawa: Phys. Stat. Sol. (a) 19 (1973) 707.
- 9) T. Ichikawa: Phys. Stat. Sol. (a) 29 (1975) 293.

紀本和男

- 10) 井野正三：日本物理学会第30回年会（昭和50年4月）予稿集 part II, p.19.
- 11) 齊藤弥八：私信
- 12) M. R. Hoare and P. Pal: J. Crystal Growth **17** (1972 b) 77.
- 13) M. R. Hoare and P. Pal: Adv. Phys. **24** (1975) 645.
- 14) J. Farges, B. Raoult and G. Torchet: J. Chem. Phys. **59** (1973) 3454.

(II)

- 1) A. A. Maradudin, E. W. Montrol, G. H. Weiss and I. P. Ipatova: Solid State Physics. Supplement 3. Academic Press (1971) p.595.
- 2) S. G. Davison: Progress in Surface Science, Vol.4. Pergamon Press (1974) p.213.
- 3) T. Fujita, K. Ohshima and T. Kuroishi: J. Phys. Soc. Japan **40** (1976) 90.
- 4) S. Matsuo, H. Sugiyama and S. Noguchi: J. Low Temp. Phys. **15** (1974) 481.
- 5) S. Matsuo, H. Miyata and S. Noguchi: Japan. J. Appl. Phys. **13** (1974) 351.
- 6) M. Takagi: J. Phys. Soc. Japan **9** (1954) 359.
- 7) Y. Kashiwase, I. Nishida, Y. Kainuma and K. Kimoto: J. Phys. Soc. Japan **38** (1975) 899.
- 8) J. Harada, S. Yao and A. Ichimiya: Acta Cryst. **A31**, part S3. (1975) 204.

質 疑 討 論

蓮：熱振動の振動数でなく振巾ですか。

紀本：ええ振巾です。

二宮：microcrystal model microcrystal + 歪み stacking fault	}	余り diffraction pattern は違わない → (1,1,1) はそれほど強く出ない
--	---	--

松田：Lindeman lawを通じて T_m との関係。

紀本： T_m は下がる。

二宮：Dely-Waller factor にも r -dependence あり，dislocation の所は振巾大。

$$e^{-2M} = e^{-2M(r)}$$

表面と内部での soft 化の違いは？

紀本：微粒子全体について平均した M である。微粒子の数 10 % が表面で，表面の部分

が多いから全体としてsoft化と考えられる。

松田： lattice constant の測定はないか？

紀本：sampleが小さいと回折像がbroadになり，精密な測定困難。実験している人はbulkに比してlatticeが伸びているという人が多い。

二宮：diffraction patternの各々のpeakの（移動）に矛盾はないか？

In, Tl, Pbとかliq. metalの場合には、温度が上ると k の一番小さいピークは小さい方に移動して格子が伸びたようだが、もっと外のピークは k の大きい方に移動するらしい。

紀本：よくわかりません。

上田：微粒子の内部，外部の違いの experimental evidence はありますか？

紀本：特に実験手段がありません。

二宮：A-15 型は多重双晶ですか。

紀本：多重双晶は Al 以外の fcc だけです。

蓮 : Gitterkonstants の測定は？

紀本：精密なものなし。

蓮 : thermal vibration Q の振巾大

→ bindingが弱 → Gitterkonstant 大となるのでは

紀本：へっていると言う人もいる Vacancy effect にもより不明。

二宮：Vacancyが入ったとき伸びるという考えで縮むという考えがあるが

Vacancyがあると \rightarrow 斥力小 \rightarrow 縮む \rightarrow (Vacancy は表面に出てくる)

小さくなるはずでは？

紀本：一番精密に測定されている LiF でも大小の二説あり。

$$\text{二宮: interference pattern} \rightarrow \underset{\substack{\uparrow \\ \mathbf{J}(\mathbf{R})}}{\mathbf{S}(\mathbf{R}, \mathbf{W})} \rightarrow \mathbf{g}(\mathbf{r})$$
$$J(\mathbf{R})$$

ambiguity はどの程度？

紀本： incoherent な部分を引き去る必要あり。

下地がなければかなり well defined. 下地があればかなりあいまいさがのこる。

戸田：金属に対しては，lattice constantの変化→ Volumeの変化を考えれば小さくなくてもよい。

紀本和男

表面が diffuse で entropy 大。

$$F = E - TS$$

Eが大になっても S でかせぐから O.K

縮んでもよい。